



**噻菌酯和丙环唑在大豆上残留分布及降解动态研究**

周启圳, 何翎, 刘丰茂, 钟江春

引用本文:

周启圳,何翎,刘丰茂,钟江春. 噻菌酯和丙环唑在大豆上残留分布及降解动态研究[J]. *农业资源与环境学报*, 2022, 39(6): 1263–1270.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0614>

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

**不同茶树品种吸收累积镉的差异研究**

杨柳, 陈钰佩, 方丽, 石元值

*农业资源与环境学报*. 2021, 38(3): 401–410 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0336>

**叶面喷施铁基纳米材料对大豆生长的影响及机制研究**

马扬吻, 张辰弛, 曹雪松, 王震宇

*农业资源与环境学报*. 2022, 39(1): 139–148 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0748>

**二氧化钛纳米颗粒对玉米幼苗吸收镉及其植物毒性的影响**

郑泽其, 李剑涛, 吴佳妮, 连加攀, 史瑞滢, 刘维涛

*农业资源与环境学报*. 2022, 39(6): 1217–1224 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0535>

**冷冻干燥法制备孔雀石绿降解菌剂及其应用效果研究**

刘菁华, 孙振中, 陈雪婷

*农业资源与环境学报*. 2021, 38(3): 377–384 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0248>

**红叶甜菜-花生和油葵-花生轮作修复土壤Cd的能力**

涂鹏飞, 谭可夫, 陈璘涵, 杨洋, 袁婧, 陈奕暄, 杨耀东, 曾清如

*农业资源与环境学报*. 2020, 37(4): 609–614 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0065>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

周启圳, 何翎, 刘丰茂, 等. 啞菌酯和丙环唑在大豆上残留分布及降解动态研究[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(6): 1263–1270.  
ZHOU Q Z, HE L, LIU F M, et al. Residue distribution and degradation dynamics of azoxystrobin and propiconazole on soybean crops[J].  
*Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(6): 1263–1270.



开放科学 OSID

# 啞菌酯和丙环唑在大豆上残留分布及降解动态研究

周启圳, 何翎, 刘丰茂\*, 钟江春

(中国农业大学理学院, 北京 100193)

**摘要:**为分析啞菌酯和丙环唑复配农药在大豆作物上的残留分布及降解动态, 分别在北京和安徽两地对大豆作物进行田间施药, 得到了青豆与大豆(干豆)不同生长阶段的果实、茎、叶的样品, 并通过 QuEChERS 方法提取、液质联用色谱仪检测对各样品进行了农药残留浓度的测定。结果表明: 青豆与大豆上农药残留规律近似, 不同部位的残留浓度表现为叶>茎>果实, 其中鲜叶上啞菌酯和丙环唑最大残留量为  $0.709 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $1.300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 鲜茎上分别为  $0.032 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.059 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 青豆上分别为  $0.025 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.029 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 干叶上分别为  $0.546 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.581 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 干茎上分别为  $0.024 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.050 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 大豆上分别为  $0.026 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $<0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。根据降解动态公式拟合, 啞菌酯和丙环唑在鲜叶上的消解速率均大于其在干叶和干茎上的消解速率。啞菌酯和丙环唑的复配剂按推荐方式施用, 不会带来潜在的残留风险, 但由于茎和叶上的残留浓度远大于大豆果实, 在饲料选择时需要关注农药残留问题, 可通过适当的加工处理降低饲料中农药残留对家畜带来的影响。

**关键词:**农药残留; 消解动态; 大豆; 青豆; 残留分布; 饲料

中图分类号: S481.8

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2022)06-1263-08

doi: 10.13254/j.jare.2021.0614

## Residue distribution and degradation dynamics of azoxystrobin and propiconazole on soybean crops

ZHOU Qizhen, HE Ling, LIU Fengmao\*, ZHONG Jiangchun

(College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

**Abstract:** In this study, we aimed to analyze the residue distribution and degradation dynamics of azoxystrobin and propiconazole on soybean crops, and provide suggestions for the rational use of pesticides and safe selection of feed. Field trials upon application of azoxystrobin and propiconazole in crop fields of Beijing and Anhui were conducted to obtain green beans and soybean samples, including leaf and stem samples, respectively. Then, the samples were extracted using QuEChERS method and the residues were assessed using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. We found that whether it was green bean or soybean, the order of residual concentration in different parts was leaf > stem > bean. The maximum levels of residues of azoxystrobin and propiconazole in fresh leaf samples were  $0.709$  and  $1.300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectively, which were  $0.032 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and  $0.059 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in fresh stem,  $0.025 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and  $0.029 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in green bean,  $0.546 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and  $0.581 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in dry leaf,  $0.024 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and  $0.050 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in dry stem, and  $0.026 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and  $<0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in soybean, respectively. Moreover, the degradation rate of azoxystrobin and propiconazole on fresh leaf was higher than that of the dry leaf and stem, which was assessed fitting of the degradation dynamic formula. Therefore, azoxystrobin and propiconazole do not pose a potential residue risk when applied in the recommended doses. However, since their concentrations on stems and leaves were much higher than that on beans, proper attention must be paid to the pesticide residues during feed selection. However, to reduce the burden of pesticide residues on livestock, green bean stem samples after a certain period of treatments can be utilized as feed.

**Keywords:** pesticide residues; digestion dynamics; soybean; green beans; residue distribution; feed

收稿日期: 2021-09-13 录用日期: 2021-10-11

作者简介: 周启圳(1995—), 男, 浙江温州人, 博士研究生, 研究方向为农药残留和农产品安全。E-mail: 764969902@qq.com

\*通信作者: 刘丰茂 E-mail: lfm2000@cau.edu.cn

基金项目: 中国农业大学 2115 人才工程

Project supported: The 2115 Talent Development Program of China Agricultural University

大豆是一种重要的油料作物,是蛋白饼粕和植物油的主要来源,在农业经济发展中占有重要的地位。2020年,我国大豆产量高达1 960万 t<sup>[1]</sup>,即使如此,我国大豆依然供不应求,大部分大豆仍需从国外进口,对外依存度超过80%<sup>[2]</sup>。因此,为了保障和提高大豆的产量,农药的使用不可避免。其中啞菌酯和丙环唑都是大豆上常用的登记农药,啞菌酯作为一种内吸性甲氧基丙烯酸酯类,具有高效广谱的特点<sup>[3-5]</sup>;而丙环唑是一种内吸性的三唑类农药,同样具备广谱高效的特点<sup>[6-8]</sup>,两者均被广泛应用于果蔬和农作物的病害防治中。由于农药不当使用带来的农药残留问题可能会通过直接食用或者生物富集的方式对人体健康造成威胁<sup>[9]</sup>。因此,研究农药施用后作物不同部位的农药残留分布及降解情况,对正确使用农药和保证膳食安全具有重要意义。

近年来,关于农药在作物上的残留分布研究日益增多。高庆超等<sup>[10]</sup>研究吡虫啉等三种农药在甘蓝中的残留分布及消解速率,发现三种农药均主要残留在甘蓝外叶上,外球叶初始残留较低,1~5 d可降解至最大残留限量(Maximum residue limit, MRL)以下,内球叶残留量更低,甚至未检出。付尧等<sup>[11]</sup>研究了苯菌灵在苹果不同部位的残留情况,发现果柄中残留量最高,果皮次之,果肉最少。程冰峰<sup>[12]</sup>研究发现异菌脲在油菜叶片上残留最高,占施药量的37%~58%,花上残留量次之,茎上残留量最低。由于农药在作物不同部位的残留情况不同,通过研究可以了解具体作物农药残留主要部位,为保障膳食安全提供依据。

尽管残留分布研究已有不少,然而其中却很少有针对大豆的相关研究。张可鑫<sup>[13]</sup>研究了乙草胺等5种除草剂在大豆田土壤中的残留情况,以及这些残留对后茬作物的影响。芮智<sup>[14]</sup>研究了啞菌酯在大豆上的残留分布,发现其残留量主要集中在叶片,果实上初始沉积量较少。现有针对大豆的研究很少涉及青豆(鲜食嫩荚的大豆)基质<sup>[15]</sup>。作为大豆的前期作物,青豆上同样可能出现农药残留问题,也需要予以一定的关注。同时,无论是大豆秸秆还是青豆的鲜植株均是牲畜饲料的重要来源<sup>[16-17]</sup>,其残留同样会对牲畜带来膳食风险,从而进一步通过生物富集对人体造成潜在的威胁<sup>[18]</sup>,因此关于鲜植株和大豆秸秆的研究同样具有重要意义。

本研究通过啞菌酯和丙环唑复配剂在大豆上的田间试验,探讨两种农药在青豆和大豆两个时期不同部位上的残留分布以及消解情况,旨在为农药的正确

使用以及膳食和饲料安全选择提供一定的指导。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

18.7%丙环·啞菌酯悬乳剂(7%啞菌酯+11.7%丙环唑,先正达(中国)投资有限公司);啞菌酯标准品(99.7%,先正达(中国)投资有限公司);丙环唑(96.3%,先正达(中国)投资有限公司);乙腈(色谱纯,赛默飞世尔科技(中国)有限公司);甲酸(98%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氯化钠、无水硫酸镁(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(43~60 μm, 60 Å,天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

LC-MS 8045液相色谱仪-质谱仪(日本岛津制作所 Shimadzu);JY2002型电子天平,精度0.01 g(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);JA2003B型电子天平,精度0.001 g(上海越平科学仪器有限公司);AUW220D型电子分析天平,精度0.000 1 g(日本岛津制作所 Shimadzu);THZ-C型恒温振荡器(太仓市实验设备厂);QL-901型旋涡混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司);VORTEX-5型旋涡混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司);RJ-TDL-40B型低速台式离心机(无锡市瑞江分析仪器有限公司);HC-2517型高速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 田间试验

田间试验在北京和安徽两地开展。以18.7%丙环·啞菌酯悬乳剂施药,剂量为每667 m<sup>2</sup> 60 mL(制剂量),设置2个试验小区,每个小区面积100 m<sup>2</sup>,两个小区分别施药,施药时间按BBCH方法(Biologische Bundesanstalt, Bundessortenamt and Chemical Industry,描述作物生长状态的国际标准方法)根据采收时间倒推:青豆以BBCH 70~79为采收时间,倒推要确保最后一次施药时豆荚已经出现;大豆以BBCH 80~89为采收时间进行倒推。施药3次,施药间隔7 d,喷雾施药,每667 m<sup>2</sup>兑水量30 L。

青豆小区在最后一次施药后0、1、7、14、21、28 d采集青豆(带荚)、鲜叶、鲜茎三个部位的样品,每次采样时采集2个样品。大豆小区在最后一次施药后0、1、7、14、21、28 d采集大豆、干叶、干茎三个部位的样品,每次采样时也采集2个样品。采收后8 h内进行简单处理,剪碎后充分混匀,用四分法取200 g样品两

份,分别装入封口容器中,及时运至实验室冷冻保存,待处理和检测。

### 1.3.2 样品前处理

称取样品 5.0 g 于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,涡旋 3 min,振荡结束后取出,加入 1 g NaCl 和 3 g 无水  $MgSO_4$ ,剧烈振荡 2 min,3 800  $r \cdot min^{-1}$  条件下离心 5 min,取 1 mL 上清液放入含 20 mg PSA (N-primary secondary amine, 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶) 的 2 mL 离心管中,其中青豆、鲜叶和鲜茎的净化剂为 20 mg PSA 和 10 mg GCB (Graphitized carbon black, 石墨化碳黑)。用涡旋仪涡旋 2 min,10 000  $r \cdot min^{-1}$  下高速离心 1 min,过 0.22  $\mu m$  有机系滤膜,待进样。每个样品重复取样检测一次,保证重复性。

### 1.3.3 仪器条件

色谱柱: Athena C18-WP (50 mm $\times$ 2.1 mm, 3  $\mu m$ ); 柱温: 35  $^{\circ}C$ ; 流速: 0.3 mL $\cdot$ min $^{-1}$ ; 进样量: 1  $\mu L$ ; 流动相: 水 (0.1% 甲酸): 乙腈=20: 80 (V/V); 离子源: 电喷雾离子源 ESI; 离子源电压: 4 kV; 脱溶剂管温度: 250  $^{\circ}C$ ; 离子源温度: 300  $^{\circ}C$ ; 加热块温度: 400  $^{\circ}C$ ; 雾化气流速: 3.0 L $\cdot$ min $^{-1}$ ; 干燥气流速: 10.0 L $\cdot$ min $^{-1}$ ; 加热气流速: 10.0 L $\cdot$ min $^{-1}$ ; 检测方式: 多重反应监测 (MRM), 监测信息见表 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法确证

分别在空白样品中添加啞菌酯与丙环唑的混合

标准溶液,设置 3 个添加水平,分别为 0.01、0.5/0.2 (啞菌酯/丙环唑)、1 mg $\cdot$ kg $^{-1}$ ,每个添加水平重复 5 次,用 1.3.2 节的分析方法测定回收率。同时,用空白样品提取溶液稀释啞菌酯和丙环唑标准溶液,使啞菌酯和丙环唑的不同基质标准溶液浓度分别为 0.005、0.1、0.25、0.5、1 mg $\cdot$ L $^{-1}$ 。在 1.3.3 节的仪器条件下进行测定。结果如表 2、表 3、表 4 及图 1 所示。

从表 2 和表 3 可以看出,啞菌酯的添加回收率在 71%~116% 之间,相对标准偏差 (RSD) 在 2%~21% 之间;丙环唑的添加回收率在 71%~107% 之间,RSD 在 1%~12% 之间。两者均符合农药残留检测方法要求,线性拟合决定系数 ( $R^2$ ) 均 > 0.99 (图 1),线性拟合良好,由上述添加回收、精密度以及标准曲线拟合的结果可知,所建立的方法完全符合残留分析的要求<sup>[9]</sup>,可以用于后续试验中大豆各基质中的啞菌酯和丙环唑的残留检测。除此之外,对比线性斜率发现,鲜叶、鲜茎和青豆的斜率普遍高于干叶、干茎和大豆的斜率,考虑到基质存在一定的减弱效应,斜率较大说明前三者的基质减弱效应较弱,净化程度较高。而两类基质的净化剂不同,鲜叶、鲜茎和青豆样品中使用了 GCB,这也说明 GCB 的加入一定程度上提升了净化效果。由于后三种基质本身方法确认均符合要求,为保证实验的简便性,后续干叶、干茎和大豆样品检测时并未添加 GCB。

### 2.2 大豆各基质上啞菌酯残留分布及降解结果

对北京和安徽的青豆和大豆各基质样品进行残

表 1 啞菌酯和丙环唑 MRM 监测信息

Table 1 The MRM monitoring information for azoxystrobin and propiconazole

农药 Pesticide	保留时间 Retention time/min	定性离子对 Qualitative ion pair (m/z)	定量离子对 Quantitative ion pair (m/z)	滞留时间 Residence time/s	Q1 电压 Q1 voltage/V	碰撞能量 Collision energy/eV
啞菌酯 Azoxystrobin	1.0	404.0/344.1	404.0/372.1	0.1	-16	-29
		404.0/372.1		0.1	-12	-23
丙环唑 Propiconazole	1.4	342.1/187.0	342.1/187.0	0.1	-11	-14
		342.1/159.0		0.1	-26	-41

表 2 啞菌酯在大豆各基质上的添加回收结果

Table 2 Recovery results of azoxystrobin on various soybean matrices

基质 Matrice	0.01 mg $\cdot$ kg $^{-1}$		0.5 mg $\cdot$ kg $^{-1}$		1 mg $\cdot$ kg $^{-1}$	
	回收率 Recovery rate/%	RSD/%	回收率 Recovery rate/%	RSD/%	回收率 Recovery rate/%	RSD/%
鲜叶 Fresh leaf	107	12	93	9	83	3
鲜茎 Fresh stem	95	21	93	18	79	9
青豆 Green bean	116	13	110	4	71	2
干叶 Dry leaf	102	16	75	3	99	4
干茎 Dry stem	110	17	78	14	105	15
大豆 Soybean	89	6	99	3	80	4

表3 丙环唑在大豆各基质上的添加回收结果

Table 3 Recovery results of propiconazole on various soybean matrices

基质 Matrice	0.01 mg·kg <sup>-1</sup>		0.2 mg·kg <sup>-1</sup>		1 mg·kg <sup>-1</sup>	
	回收率 Recovery rate/%	RSD/%	回收率 Recovery rate/%	RSD/%	回收率 Recovery rate/%	RSD/%
鲜叶 Fresh leaf	95	5	95	12	91	1
鲜茎 Fresh stem	71	9	91	2	72	10
青豆 green bean	107	2	102	6	78	8
干叶 Dry leaf	97	11	90	6	97	2
干茎 Dry stem	103	5	92	6	83	5
大豆 Soybean	92	2	97	2	82	5

表4 嘧菌酯和丙环唑在大豆各基质上线性拟合情况

Table 4 The linear fitting of azoxystrobin and propiconazole on soybean matrices

基质 Matrice	农药 Pesticide	线性公式 Linear formula	R <sup>2</sup>
鲜叶 Fresh leaf	嘧菌酯 Azoxystrobin	y=5 833.9x+136.2	0.999 0
	丙环唑 Propiconazole	y=141 200x+6 184.6	0.999 7
鲜茎 Fresh stem	嘧菌酯 Azoxystrobin	y=16 163x-330.13	0.999 1
	丙环唑 Propiconazole	y=242 667x+228.9	0.997 7
青豆 Green bean	嘧菌酯 Azoxystrobin	y=5×10 <sup>7</sup> x+837 010	0.997 9
	丙环唑 Propiconazole	y=4×10 <sup>6</sup> x+151.4	0.999 7
干叶 Dry leaf	嘧菌酯 Azoxystrobin	y=5 240.2x-70.4	0.997 5
	丙环唑 Propiconazole	y=116 506x-556.1	0.998 8
干茎 Dry stem	嘧菌酯 Azoxystrobin	y=5 091.6x+63.0	0.995 3
	丙环唑 Propiconazole	y=96 160x+4 701	0.992 2
大豆 Soybean	嘧菌酯 Azoxystrobin	y=4×10 <sup>7</sup> x+2×10 <sup>6</sup>	0.995 4
	丙环唑 Propiconazole	y=4×10 <sup>6</sup> x-25 832	0.999 9

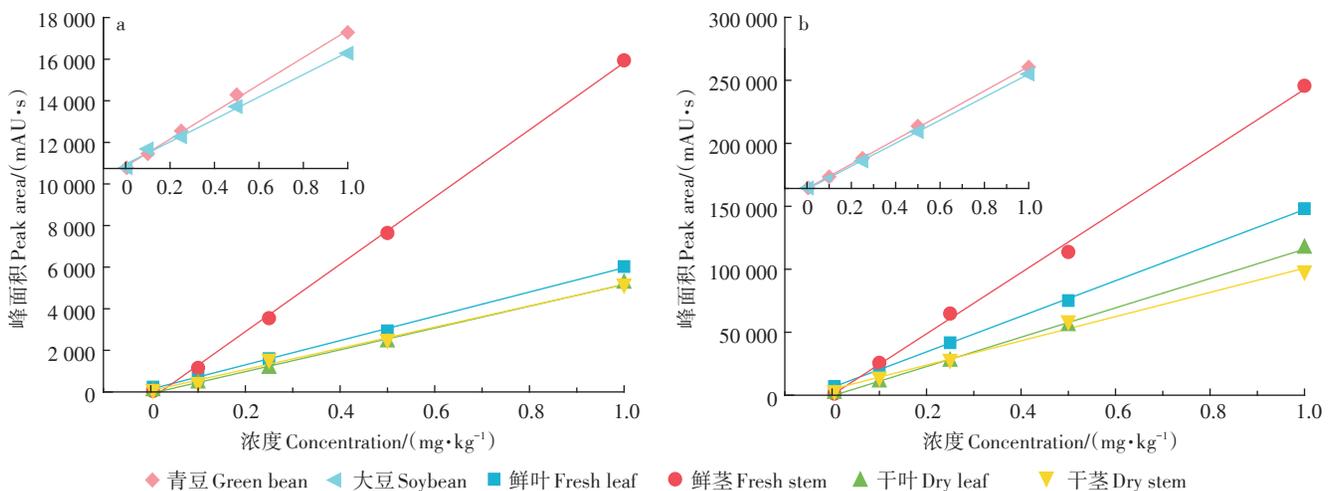


图1 嘧菌酯(a)和丙环唑(b)在大豆各基质上线性拟合

Figure 1 The linear fitting curve of azoxystrobin(a) and propiconazole(b) on soybean matrices

留农药浓度检测,得到相应的嘧菌酯残留结果(图2)。由图2可知,嘧菌酯在鲜叶、鲜茎、青豆上的最大残留量分别为0.709、0.032、0.025 mg·kg<sup>-1</sup>,在干叶、干

茎、大豆上的最大残留量分别为0.546、0.024、0.026 mg·kg<sup>-1</sup>。在同一生长阶段,叶上的嘧菌酯残留量远大于茎上的残留量,而茎上残留量与果实(青豆或大

豆)上的残留量相近。例如,0 d时安徽大豆鲜叶上残留量为 $0.657 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,但是在鲜茎和青豆上仅有 $0.032 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,相差了20多倍。这可能是因为叶子的表面积远大于茎和果实,施药时,叶子更易与药液发生接触。该结论与TREVIZAN等<sup>[20]</sup>和汤宇恋等<sup>[21]</sup>的研究结果类似。

除此之外,对鲜叶、干叶和干茎部位不同时间点的残留量进行指数公式的拟合,得到降解曲线并计算相应的半衰期,结果如表5所示。鲜茎、青豆、大豆上的残留量较低,未能进行一级动力学方程的拟合,也未能得到对应的半衰期。从表5可以看出,干叶的降解速率高于干茎的降解速率,原因是干叶上初始沉积浓

度较高,下降趋势较为明显,干茎上的残留量较小,浓度变化不大,降解时间相应较长;鲜叶降解半衰期短于干叶,这可能是因为鲜叶代谢较快,且存在生长稀释现象,进一步降低了农药残留水平,而干叶已接近枯黄,代谢较慢,农药降解速率也因此有所下降,这与其他研究结论<sup>[22-23]</sup>近似。而对比安徽和北京两地的数据发现,两地的啞菌酯残留量及降解趋势近似,说明啞菌酯残留本身受地点的影响很小。其中,北京大豆的啞菌酯降解速率略慢于安徽,这可能是由于安徽的施药时间(8月2日)较北京的施药时间(8月18日)早了半个月,且安徽纬度较北京低,较高的气温和不同降雨量等环境因素造成了该种影响<sup>[24]</sup>。

### 2.3 大豆各基质上丙环唑残留分布及降解结果

对大豆各基质进行前处理和检测后得到丙环唑残留结果,如图3所示。同时进行降解曲线的拟合,半衰期结果列于表5。

丙环唑在鲜叶、鲜茎、青豆上的最大残留量分别为 $1.300$ 、 $0.059$ 、 $0.029 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,在干叶、干茎、大豆上的最大残留量分别为 $0.581$ 、 $0.050$ 、 $<0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与啞菌酯类似,丙环唑在叶片上的残留量远高于茎和果实上的残留量,鲜叶的降解速率也普遍快于干叶的速

表5 啞菌酯和丙环唑在大豆各基质上的降解半衰期(d)  
Table 5 Degradation half-life of azoxystrobin and propiconazole on soybean matrices(d)

基质 Matrixe	安徽 Anhui		北京 Beijing	
	啞菌酯 Azoxystrobin	丙环唑 Propiconazole	啞菌酯 Azoxystrobin	丙环唑 Propiconazole
鲜叶 Fresh leaf	4.1	5.8	4.7	7.3
干叶 Dry leaf	5.9	8.4	11.4	9.0
干茎 Dry stem	12.2	12.4	31.5	27.7

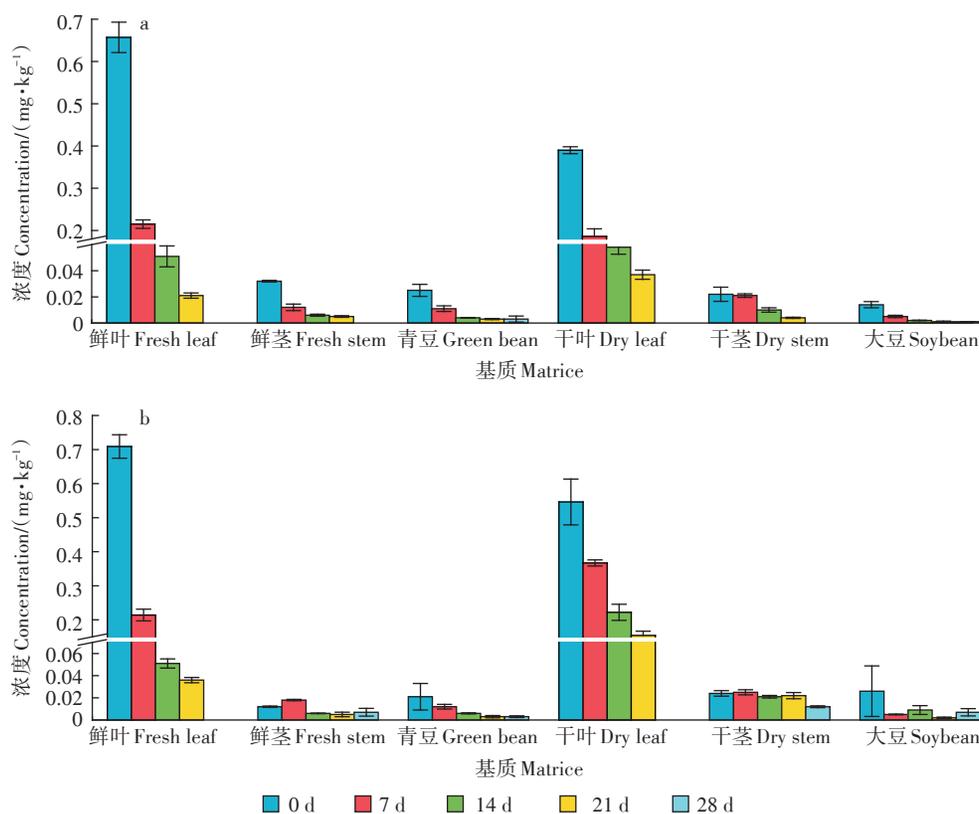


图2 安徽(a)和北京(b)大豆各基质上的啞菌酯残留量

Figure 2 Residue of azoxystrobin in soybean matrices from Anhui(a) and Beijing(b)

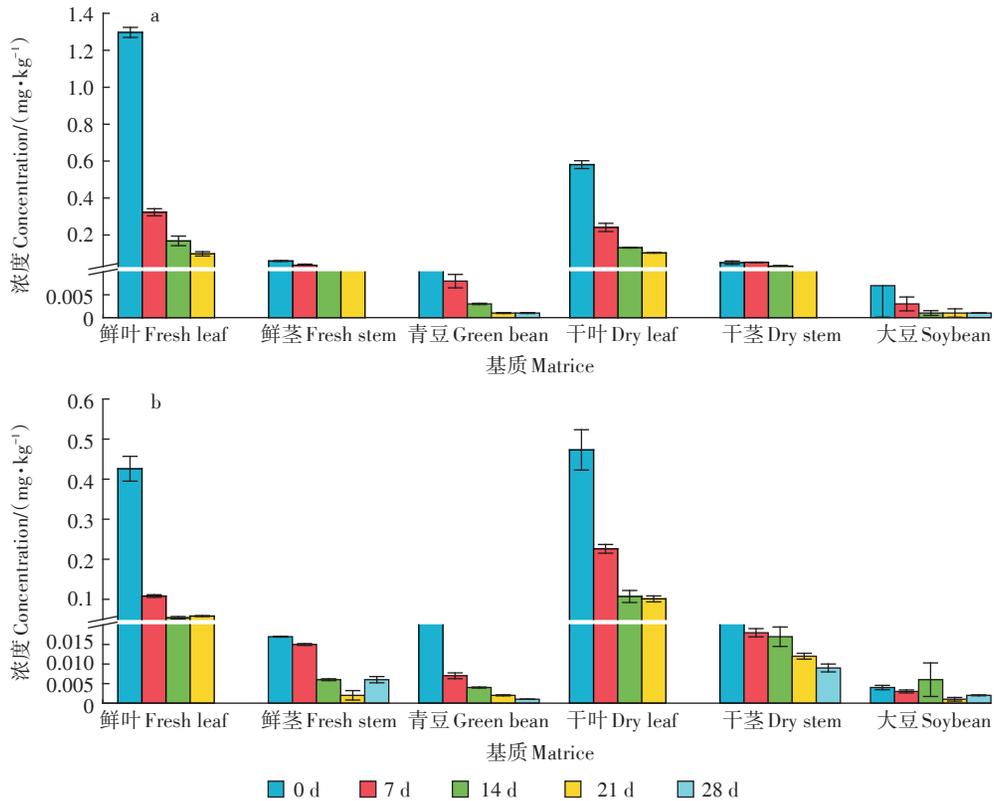


图3 安徽(a)和北京(b)大豆各基质上的丙环唑残留量

Figure 3 Residue of propiconazole in soybean matrices from Anhui(a) and Beijing(b)

率,例如鲜叶上丙环唑的半衰期在安徽和北京分别为5.8 d和7.3 d,而在干叶上的半衰期为8.4 d和9.0 d,其原因可能是生长稀释作用和代谢速率差异。

#### 2.4 膳食风险评估

查询包括我国在内的6个国家和国际组织所规定的大豆上啞菌酯和丙环唑的最大残留限量(MRL),列于表6。对比残留量(图2、图3)结果发现,0 d时,北京和安徽青豆上的啞菌酯的初始沉积量分别为0.021 mg·kg<sup>-1</sup>和0.025 mg·kg<sup>-1</sup>,丙环唑为0.029 mg·kg<sup>-1</sup>和0.027 mg·kg<sup>-1</sup>,大豆上的啞菌酯初始沉积量分别为0.026 mg·kg<sup>-1</sup>和0.014 mg·kg<sup>-1</sup>,丙环唑均<0.01 mg·kg<sup>-1</sup>,说明无论是青豆还是大豆,啞菌酯和丙环唑的初始沉积量均小于各国(组织)规定的MRL。这表明按推荐方式施药时,复配剂的使用是安全的。

此外,基于本研究得到的最终残留量,结合两种

农药在我国不同作物上的登记情况和我国居民膳食结构,计算国家估算每日摄入量(NEDI),得到啞菌酯和丙环唑的NEDI分别为1.394 2 mg和0.301 6 mg,再结合我国规定的每日允许摄入量(啞菌酯为0.2 mg·kg<sup>-1</sup>,丙环唑为0.07 mg·kg<sup>-1</sup>,以体质量计)和我国成年人平均体质量(63 kg),计算得到啞菌酯摄入量占日允许摄入量的11%,丙环唑摄入量占7%,表明本试验残留量的情况下,啞菌酯和丙环唑的摄入并未超过允许摄入量,对一般人群健康不会产生不可接受的风险。

CAC(国际食品法典委员会)规定大豆秸秆饲料啞菌酯MRL为100 mg·kg<sup>-1</sup>,丙环唑为5 mg·kg<sup>-1</sup>,对比本试验结果,丙环唑和啞菌酯残留量均未超过限量,因此复配剂的使用对于饲料来说同样是安全的。但对于红薯、紫苏等叶部可食的作物,应注意其可能的高残留风险,可以考虑通过清洗、焯水等加工方式降

表6 各国(组织)规定的啞菌酯和丙环唑在大豆上的最大残留限量

Table 6 The MRL of azoxystrobin and propiconazole on soybean in various countries(organizations)

农药 Pesticide	中国 China	国际食品法典委员会 CAC	美国 USA	韩国 Korea	欧盟 EU	日本 Japan
啞菌酯 Azoxystrobin	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
丙环唑 Propiconazole	0.2	0.07	2	0.06	0.07	2

低农药残留量。对于叶部用作饲料的作物,可以通过一定的技术手段进一步降低农药残留量。如石冬冬<sup>[25]</sup>的研究表明,青贮期间玉米中的莠去津及其代谢物能得到有效消解,尤其是添加乳酸菌等青贮剂可以进一步促进目标农药的降解。

### 3 结论

通过研究啞菌酯和丙环唑复配剂在大豆上的残留分布和降解动态,得到如下结论:

(1)大豆和青豆残留量较小,初始沉积量低于各国(组织)规定的最大残留限量,且膳食风险分别为11%和7%,在按推荐方式施药的情况下,啞菌酯和丙环唑复配剂的施用是安全的,不会带来潜在的健康风险。

(2)啞菌酯和丙环唑在大豆叶片上的残留量远大于茎上的残留量,因此当二者复配剂在叶可食作物上施用,可考虑通过一定的技术手段降低残留风险。

(3)大豆鲜叶上啞菌酯和丙环唑的降解速率(半衰期为4.1~7.3 d)高于干叶和干茎(半衰期为5.9~31.5 d),而鲜茎上的残留量远低于鲜叶上的残留量。因此,在进行饲料选择和制备时,可将鲜茎通过青贮等方法进行一定处理,以降低牲畜饲料的农药残留风险。

#### 参考文献:

[1] 国家统计局. 2020年国民经济稳定恢复 主要目标完成好于预期 [EB/OL]. (2021-01-18) [2021-09-03]. [http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/202101/t20210118\\_1812423.html](http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/202101/t20210118_1812423.html). National Bureau of Statistics. The national economy was recovered steadily in 2020. Key targets achieved better than expected [EB/OL]. (2021-01-18) [2021-09-03]. [http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/202101/t20210118\\_1812423.html](http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/202101/t20210118_1812423.html).

[2] 冯满敬,花培鹏,李文,等. 中美贸易政策不确定性对中国大豆价格的影响研究[J]. 河南农业大学学报, 2021(6): 1142-1151. FENG M J, HUA P P, LI W, et al. The effect of sino-US trade policy uncertainty on soybean price in China [J]. *Journal of Henan Agricultural University*, 2021(6): 1142-1151.

[3] 马增辉. 高效液相色谱-串联质谱法测定莲菜中啞菌酯残留[J]. 食品安全导刊, 2021(23): 71-72. MA Z H. Determination of azoxystrobin residue in lotus seed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Safety Tribune*, 2021(23): 71-72.

[4] 林志富,欧晓明,李建明,等. 苯醚甲环唑和啞菌酯在金银花中的残留消解及安全性评价[J]. 农药, 2021, 60(8): 601-605. YANG Z F, OU X M, LI J M, et al. Residue digestion and safety evaluation of difenoconazole and azoxystrobin in honeysuckle [J]. *Agrochemicals*, 2021, 60(8): 601-605.

[5] 鲁陈琳, 蒯美颖, 袁杰, 等. 10% 啞菌酯微囊悬浮剂的制备及应用 [J]. 农药, 2021, 60(5): 333-338. LU C L, KUAI M Y, YUAN J, et al. Preparation and application of azoxystrobin 10% microcapsule suspension [J]. *Agrochemicals*, 2021, 60(5): 333-338.

[6] 孙钰洁, 颜明. 36% 丙环唑·咪鲜胺悬浮剂的高效液相色谱分析 [J]. 农业与技术, 2021, 41(13): 49-52. SUN Y J, YAN M. High performance liquid chromatography analysis of 36% propiconazole and prochloraz suspension [J]. *Agriculture and Technology*, 2021, 41(13): 49-52.

[7] 张帮林, 金立. 丙环唑与福美双混配小麦赤霉病的室内毒力及田间药效评价 [J]. 世界农药, 2020, 42(8): 42-46. ZHANG B L, JIN L. The toxicity of mixture of propiconazole and thiram to wheat head blight and its field efficacy evaluation [J]. *World Pesticide*, 2020, 42(8): 42-46.

[8] 叶倩, 黄健祥, 朱富伟, 等. 丙环唑对芥蓝株高、产量和营养品质的影响及其安全性评价 [J]. 农产品质量与安全, 2019(6): 62-67. YE Q, HUANG J X, ZHU F W, et al. Study of effect of propiconazole on plant height, yield and nutritional quality of Chinese kale and its safety evaluation [J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2019(6): 62-67.

[9] 郝玉敏. 芹菜农药残留风险评估 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(13): 5215-5221. HAO Y M. Risk assessment of pesticide residues in celery [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(13): 5215-5221.

[10] 高庆超, 胡家萌, 李亚辉, 等. 吡虫啉、苯醚甲环唑和百菌清在甘蓝中的消解及残留分布 [J]. 农药学报, 2021(6): 1213-1218. GAO Q C, HU J M, LI Y H, et al. Digestion and residue distribution of imidacloprid, difenoconazole and chlorothalonil in cabbage [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2021(6): 1213-1218.

[11] 付尧, 韦文芳, 刘冬梅, 等. 苯菌灵在苹果上的残留分布研究 [J]. 农业灾害研究, 2020, 10(3): 181-184. FU Y, WEI W F, LIU D M, et al. Study on the residual distribution of benomyl in apple [J]. *Study on Agricultural Disaster*, 2020, 10(3): 181-184.

[12] 程冰峰. 异菌脲环境行为及在油菜体系中的残留分布研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2018: 30-31. CHENG B F. Study on the environmental behavior and residual distribution of iprodione in rape system [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2018: 30-31.

[13] 张可鑫. 5种大豆田除草剂残留的垂直分布及对后茬作物生长的影响 [D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2020: 31-32. ZHANG K X. Vertical distribution of five herbicide residues in soybean fields and their effects on the growth of subsequent crops [D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2020: 31-32.

[14] 芮智. 啞菌酯在大豆上的残留分布与消解动态 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2019: 20-22. RUI Z. Residual distribution and degradation dynamics of azoxystrobin on soybean [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2019: 20-22.

[15] 张利真, 汪滨, 张明, 等. 国内外毛豆农药残留限量标准比对分析 [J]. 标准科学, 2021(6): 63-68. ZHANG L Z, WANG B, ZHANG M, et al. Comparative analysis of pesticide residue limit standards in green soybean at home and abroad [J]. *Standard Science*, 2021(6): 63-68.

[16] 杨义, 袁玖, 杨喜喜, 等. 荞麦秸秆、大豆秸秆、冰草配比苜蓿对绵

- 羊饲粮组合效应研究[J]. 畜牧兽医杂志, 2018, 37(3):12-16. YANG Y, YUAN J, YANG X X, et al. Research on associative effects on alfalfa supplementation with buckwheat straw, soybean straw and wheat grass in diets[J]. *Journal of Animal Science and Veterinary Medicine*, 2018, 37(3):12-16.
- [17] 刘海燕, 王彦靖, 王秀飞, 等. 全株大豆和玉米秸秆混合青贮试验[J]. 中国饲料, 2021(5):124-126, 130. LIU H Y, WANG Y J, WANG X F, et al. Study on the mixed silage of whole plant soybean and corn stalk[J]. *China Feed*, 2021(5):124-126, 130.
- [18] 强怀琴. 畜牧养殖过程中饲料安全问题及改善措施[J]. 今日畜牧兽医, 2021, 37(6):43-44. QIANG H Q. Feed safety problems and improvement measures in the process of animal husbandry[J]. *Today Animal Husbandry and Veterinary Medicine*, 2021, 37(6):43-44.
- [19] 刘丰茂, 潘灿平, 钱传范, 等. 农药残留分析原理与方法[M]. 二版. 北京:化学工业出版社, 2021:38-40. LIU F M, PAN C P, QIAN C F, et al. Principle and method of pesticide residue analysis[M]. Second Edition. Beijing:Chemical Industry Press, 2021:38-40.
- [20] TREVIZAN L R P, BAPTISTA G C, PAPA G, et al. Acephate and methamidophos residues in greenhouse and in field grown tomatoes [J]. *Horticultura Brasileira*, 2005, 23(1):38-43.
- [21] 汤宇恋, 汪志威, 何岸飞, 等. 设施环境下百菌清、毒死蜱在黄瓜中的分布特征[J]. 浙江工业大学学报, 2012, 40(3):289-294. TANG Y L, WANG Z W, HE A F, et al. The distribution of chlorothalonil and chlorpyrifos in greenhouse cucumber[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2012, 40(3):289-294.
- [22] 刘乾开, 朱国念. 顺式氯氰菊酯在白菜、黄瓜、柑桔上的残留和消解动态研究[J]. 浙江农业大学学报, 1993, 19(2):46-52. LIU Q K, ZHU G N. Studies on the residue and dissipation of alphacypermethrin on the Chinese cabbages, cucumbers and tangerines[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural University*, 1993, 19(2):46-52.
- [23] 王运浩. 茶树生长稀释对农药消解的动力学初探[J]. 中国茶叶, 1988(6):8-10. WANG Y H. Kinetic study on pesticide digestion by growth dilution of tea tree[J]. *China Tea*, 1988(6):8-10.
- [24] 滕培培. 豇豆、芹菜及其加工品中几种农药残留规律研究[D]. 北京:中国农业大学, 2018:38-39. TENG P P. Studies on residues of several pesticides in cowpea, celery and their processing products[D]. Beijing:China Agricultural University, 2018:38-39.
- [25] 石冬冬. 饲料中莠去津及其主要代谢物的残留对生鲜乳安全性的影响[D]. 北京:中国农业科学院, 2012:76-79. SHI D D. Effects of residues of atrazine and its major metabolites in feed on the safety of raw milk[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2012:76-79.